

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-126172

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月13日

C 08 L 77/06

8416-4J

C 08 K 7/02

6681-4J

C 08 L 81/04

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 耐熱性及び機械的強度に優れた射出成形品

⑯ 特 願 昭59-244510

⑰ 出 願 昭59(1984)11月21日

⑱ 発 明 者	鈴 木	直 幸	川崎市多摩区登戸3816 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	井 上	清 治	川崎市多摩区登戸3816 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者	佐 川	考 俊	横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
⑲ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社		東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑲ 出 願 人	日産自動車株式会社		横浜市神奈川区宝町2番地
⑳ 代 理 人	弁理士 小林 正雄		

明 細 書

発 明 の 名 称

耐熱性及び機械的強度に優れた射出成形品

特 許 請 求 の 範 囲

- (A)ナイロン66樹脂、(B)ポリフェニレンスルフィド及び(C)強化繊維からなり、(A)と(B)の合計量に対する(A)の配合比率が40～95重量%で、(A)と(B)と(C)の合計量に対する(C)の配合比率が5～50重量%である熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする射出成形品。
- 強化繊維として、炭素繊維、ガラス繊維又は炭化硅素ウイスキー、窒化硅素ウイスキー、チタン酸カリウイスキー等の無機繊維を単独で又は2種以上組み合わせて用いることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の射出成形品。

発 明 の 詳 細 な 説 明

耐熱性及び機械的強度を要求される部品としては、例えばタイミングギヤ、カム、スライド、

ファン、ターボチャージャー、トルクコンバーター部品、エキゾーストマニホールド、油循環ポンプ部品等の自動車のエンジンルーム内の部品、ローラー軸受け、ギヤ等のオフィスオートメーション関連機器部品、高温雰囲気下で使用されるロボット部品、工業用ミシン、工作機械部品等の機械部品、原子力関連部品、航空機部品、宇宙関連機器部品などがあり、特に-50～+200℃の温度雰囲気下で高い強度と弾性率及び耐疲労特性を要求される部品の開発が要望されている。

エンジン部品等の-50～+200℃の温度領域で使用される部品は耐熱性、高強度、高弾性率、耐疲労性、耐クリープ等の高機能性を要求され、従来は金属部品が主として用いられてきた。しかし切削加工の難しさから高価なものとなっており、大量生産されるものについては射出成形法による樹脂化が進められている。

これらの用途に供するためには100℃以上の高い機械的強度を必要とするため、ポリエ

ーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、ポリアミドイミド等のガラス転移温度の高い樹脂の繊維強化材料が一部使用されている。しかしこれらは高価であるとともに350℃以上の高い成形温度及び200℃以上の金型温度を必要とするなど成形の困難なことが欠点であり、特殊な用途にのみ試みられているにすぎない。ナイロン66、ポリフェニレンスルフィド等の繊維強化材料も比較的高温で使用される部品に用いられるようになってきている。特に繊維強化ナイロン66は常温における機械的強度が熱可塑性樹脂のなかで最も高い値を有する材料の1つである。しかしナイロン66のガラス転移温度が50℃と低いためこれ以上の高温領域における強度及び弾性率が小さくなること、吸湿による寸法変化や成形時のそりが生じやすいこと等のため、苛酷な条件で使用される機械部品には使用が困難であった。

一方、纖維強化ポリフェニレンスルフィドは

領域、特に100℃以上の温度領域で高い強度及び弾性率を有する射出成形品を開発することにより、具体的には繊維強化ナイロン66の欠点である高温における物性向上と吸湿性、そり等を改良し、成形性の優れた高機能性を有する成形品を容易に得ることにある。

本発明者らはこの目的を達成するため種々研究した結果、ナイロン66樹脂にポリフェニレンスルフィド及び強化繊維を特定割合で配合することにより、高い機械的強度及び弾性率を得ることができ、100℃以上の高温域においても良好な物性を示すことを見出した。

本発明はこの知見に基づくもので、(A)ナイロン66樹脂、(B)ポリフエニレンスルフィド及び(C)強化繊維からなり、かつ(A)と(B)の合計量に対する(A)の配合比率が40～95重量%で、(A)と(B)と(C)の合計量に対する(C)の配合比率が5～50重量%である熱可塑性樹脂からなることを特徴とする射出成形品である。

本発明に用いられるナイロン６６樹脂はヘキ

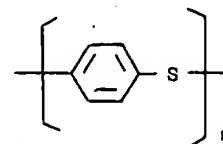
熱可塑性樹脂のなかで最も高い弾性率を有する樹脂の一つであり、ガラス転移温度は85℃と比較的高いが、100℃以上では繊維強化ナイロン66と同様に強度、弾性率が急激に低下する。また成形品を十分に結晶化させるために金型温度を150℃以上に保つたりあるいは成形品の後加熱によるアニール処理を行うことが必要であり、さらに320℃以上の高い成形温度を必要とするなど成形が困難で、高度に安定した高い品質を要求される部品には使用が難しかった。

これまでポリフェニレンスルフィドの成形性を改善するため少量のポリアミド樹脂を混合する方法（特開昭55-135160号明細書参照）、物性改良のためポリアミド樹脂を40〜3重量%含有させる方法（特公昭59-1422号公報参照）等が提案されているが、いずれも本発明の目的の1つである高温領域における物性は不十分であつた。

本発明の目的は、 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ の温度

サメチレンジアミンとアジピン酸の縮合重合体であり、一般に市販されている重合体を用いることができる。

本発明に用いられるポリフェニレンスルフィドは、例えば下記的一般式で表わすことのできるものであり、



一般に米国フィリップスペトロリウム社より「ラ
イトン」の商標で市販されている。ポリフェニレン
スルフィドはフェニル環が通常の置換基により
置換されているもの。

ナイロン 66 樹脂の配合割合はナイロン 66 樹脂とポリフエニレンスルフィドの合計量に対し 40~95 重量%であり、40 重量%より少ない場合は曲げ強度等の機械的強度が低く、耐衝撃強度の劣るものとなるため好ましくない。

他方95重量%より多いと物性の吸湿による影響が大きく、また成形品のそりが大きくなり、さらに高温における強度及び弾性率が低くなる。強化繊維としては、例えば炭素繊維、ガラス繊維又は炭化硅素ウイस्カー、窒化硅素ウイस्カー、チタン酸カリウイस्カー等の無機繊維が用いられる。炭素繊維はポリアクリロニトリルフィラメント、レーヨンフィラメント又は石油ピッチを焼成して得られる炭素繊維であり、特にアクリロニトリルフィラメントからのものが好適である。これらの炭素繊維はオゾン又は電解酸化等により表面処理し、エポキシ化合物、ポリアミド化合物等の収束剤で収束したものが好ましい。ガラス繊維はアルカリガラス、無アルカリガラスのいずれから成るものも使用しうる。その繊維径は2~20 μ が好適であり、エポキシ化合物、アミド化合物又はポリウレタン化合物を主成物とする収束剤で収束されたものが好ましい。強化繊維は必要に応じてチタン系カップリング剤又はシリコン系カップリング剤で表面

射出成形は通常の射出成形機を用い、例えばシリンダー温度270~320℃好ましくは280~310℃、金型温度60~150℃好ましくは80~120℃において行うことができ、複雑な形状の成形品も容易に製造することができる。本発明によれば、繊維強化ナイロン66と同様の成形条件で成形品が得られる。本発明の成形品はアニールなしで高い強度及び弾性率、特に高温領域においても高い強度及び弾性率を有する点で優れており、繊維強化ナイロン66の欠点である吸湿による物性変化が少なく、かつ成形品のそりが小さく良好な寸法安定性を有し、物性のバラツキの少ない高品質の成形品が得られる。

示差熱分析や破断面の走査型電子顕微鏡撮影の結果から、ナイロン66樹脂中にポリフェニレンスルフィドが超微粒子となつて分散し、ナイロン66樹脂とポリフェニレンスルフィドの結晶化特性が僅かに変化し、成形中の結晶化速度が僅かに大きくなること、樹脂層と強化繊維

処理されたものを使うことができる。成形品中の強化繊維の長さは、押出工程や射出成形工程を経るため通常は1mm以下である。強化繊維の配合量は、ナイロン66樹脂、ポリフェニレンスルフィド及び強化繊維から成る組成物に対し5~50重量%であり、5重量%より少ない場合は補強効果が不充分で、高温における弾性率が著しく低くなる。一方50重量%以上の配合量では樹脂と繊維の密着が悪くなり、強度が低くなるとともに成形性も著しく悪くなるため実用的でない。

前記の特定成分を特定割合で含有する熱可塑性樹脂組成物は、通常は取扱い易いペレット状の成形材料として射出成形工程に供給される。これらは公知の一軸又は二軸の押出機を用いて、ナイロン66樹脂、ポリフェニレンスルフィド及び強化繊維を配合し、一般にシリンダー温度280~340℃好ましくは290~320℃、押出機のスクリーンのヘッド圧力10kg/cm²以上で押出賦形することにより得られる。

の密着が向上すること等が明らかになり、これによつて本発明の優れた効果が達成されるものと考えられる。

本発明の成形品は、耐熱性及び機械的強度、特に-50~+200℃の温度範囲で高い強度及び弾性率を要求される分野において有用であり、例えば前記の自動車エンジンルーム内の部品、各種機械部品、原子力関連部品、航空機部品、宇宙関連機器部品などとして好適であり、複雑な形状を有する部品にも利用することができる。

下記の実施例において各測定は次の方法を用いて行つた。

曲げ強度	ASTM	D790
曲げ弾性率	"	D790
熱変形温度	"	D648
ロツクウェル硬度	"	D785
アイゾット衝撃強度	"	D256

実施例 1

ナイロン66樹脂（宇部興産製ナイロン2020B）、ポリフェニレンスルフィド（フィリップスベ^トロリウム社製ライトンR-6）及びポリアクリロニトリル系炭素繊維チヨツブドフアイバー（電解酸化により表面処理、次いでエボキシ系収束剤で収束、3mm長さに切断）を、第1表に記載の割合で配合し、 $L/D_{\text{ノズル}}$ 36の65φ一軸ペント式押出機を用い、シリンダー温度310℃、スクリュウ回転数70rpm、スクリュウ先端部のヘッド圧力30～150kg/cm²で押出し、ストランドを切断して、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を製造した。各樹脂組成物を100℃で8時間熱風乾燥したのち、住友重機製ネオマツトN150/75射出成形機を用い、厚み3mmのASTM1号ダンベルならびに熱変形温度、ロックウェル硬度及びノツチ付アイゾット衝撃強度測定用試験片を成形した。成形条件は成形品のシヨートシヨット、外觀、バリ等の点から最適条件を選んだ。それぞれの成形条

吸水率は比較的小さかつたが、浸漬前の強度がきわめて低く、吸水によりさらに低下した。

第5表に、各成形品の熱変形温度、ロックウェル硬度及びアイゾット衝撃強度（ノツチ付）をまとめて示す。実施例A～Eでは熱変形温度及びロックウェル硬度ともに高い値を保っている。またアイゾット衝撃強度は、強化繊維を30%含有する組成である実施例A～Cと比較例F及びGとを比較すると、実施例の方が高い値を示した。

次にそり量を測定するため、実施例A～Eならびに比較例F～Hの樹脂組成物から、住友重機製ネオマツトN150/75射出成形機を用い、シリンダー温度305℃及び金型温度110℃で100×100×1.5mmの平板を成形した。得られた平板を基準水平面に置き、定められた一端を基準水平面におさえ、対角頂点の基準面からの高さを読みとり、この値をそり量とした。この測定結果を第6表に示す。

件を第2表に示す。実施例A～Eでは比較的低いシリンダー温度で安定して成形することができたが、比較例Gではシリンダー温度及び金型温度を高く設定しないと良好な成形品が得られなかつた。

こうして得られた成形品の-30～+200℃の温度における曲げ強度及び弾性率を測定した結果を第3表に示す。比較例Gにおいて、100℃では高い弾性率及び強度を保つたが、150℃以上で大幅に強度が低下した。比較例Fにおいては100℃以上で強度及び弾性率の低下が大きく、特に弾性率の低下が大きかつた。これに対し実施例A～Eにおいては、100℃以上でも強度及び弾性率の低下割合が小さく高い値を示した。

第4表に、各成形品を23℃の水中に浸漬し、所定時間後に取り出し、吸水率、曲げ強度及び弾性率を測定した結果を示す。実施例A～Cでは比較例Fに較べて吸水率が小さく、曲げ強度及び弾性率の変化も小さかつた。比較例Gでは

第1表 組成（重量割合）

	実施例					比較例			
	A	B	C	D	E	F	G	H	I*
ナイロン66樹脂	35	28	56	40	30	67	21	48	23
ポリフェニレンスルフィド	35	42	14	40	30	3	49	48	23
炭素繊維	30	30	30	20	40	30	30	4	54

* 比較例Iは押出しが困難でペレットが得られなかつた。

第 2 表 射出成形条件

	実 施 例					比 較 例		
	A	B	C	D	E	F	G	H
シリンダー 温度(℃)	300	300	290	300	300	290	325	310
金型温度 (℃)	110	110	110	110	110	110	140	110
射出圧力 (kg/cm ²)	700	700	500	500	900	600	600	600
成形サイクル (秒)	35	35	35	35	35	35	45	35

第 3 表 曲げ強度及び弾性率の温度依存性

測定温度	測定項目	実 施 例					比 較 例		
		A	B	C	D	E	F	G	H
-30℃	曲げ強度 (kg/cm ²)	3550	3650	3600	3000	4350	3400	2400	1250
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	23×10 ⁴	21×10 ⁴	20×10 ⁴	16×10 ⁴	28×10 ⁴	18×10 ⁴	23×10 ⁴	4.5×10 ⁴
+23℃	曲げ強度 (kg/cm ²)	3450	3500	3500	2940	4250	3300	2300	1200
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	22×10 ⁴	20×10 ⁴	19×10 ⁴	15×10 ⁴	27×10 ⁴	18×10 ⁴	23×10 ⁴	4.5×10 ⁴
+100℃	曲げ強度 (kg/cm ²)	2330	2300	2330	2000	2850	1850	1610	1000
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	12×10 ⁴	10×10 ⁴	10×10 ⁴	7.9×10 ⁴	17×10 ⁴	7.2×10 ⁴	14.2×10 ⁴	3.1×10 ⁴
+150℃	曲げ強度 (kg/cm ²)	1550	1600	1650	1350	1900	1350	950	600
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	8.7×10 ⁴	8.7×10 ⁴	8.0×10 ⁴	5.6×10 ⁴	11×10 ⁴	7.2×10 ⁴	8.8×10 ⁴	1.8×10 ⁴
+200℃	曲げ強度 (kg/cm ²)	1100	1100	1070	900	1250	920	650	—
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	5.0×10 ⁴	4.5×10 ⁴	4.5×10 ⁴	3.0×10 ⁴	7×10 ⁴	4.3×10 ⁴	5.1×10 ⁴	—

第 4 表

吸水条件	測定項目	実施例			比較例	
		A	B	C	F	G
ブランク	吸水率(%)	0	0	0	0	0
	曲げ強度 (kg/cm ²)	3450	3500	3500	3300	2300
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	22×10 ⁴	20×10 ⁴	19×10 ⁴	18×10 ⁴	23×10 ⁴
23℃で 水中浸漬 96時間	吸水率(%)	0.75	1.0	1.21	1.42	0.25
	曲げ強度 (kg/cm ²)	3300	3300	3200	2900	2250
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	17×10 ⁴	16×10 ⁴	15×10 ⁴	12×10 ⁴	22×10 ⁴
23℃で 水中浸漬 336時間	吸水率(%)	1.3	1.7	2.1	2.5	0.40
	曲げ強度 (kg/cm ²)	3150	3100	3100	2600	2100
	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	16×10 ⁴	14×10 ⁴	13×10 ⁴	10×10 ⁴	21×10 ⁴

第 5 表

	実施例					比較例		
	A	B	C	D	E	F	G	H
熱変形温度 (℃)	248	248	248	248	249	243	250	180
ロックウェル 硬度 (Rスケール)	123	123	121	121	121	120	122	122
アイゾット衝撃 強度(ノッチ付 kg.cm/cm)	7.0	6.9	7.2	6.0	7.5	6.5	5.0	2.5

第 6 表

	実施例					比較例		
	A	B	C	D	E	F	G	H
そり量(mm)	1	1.5	3	2	0.5	10	0.8	5

実施例 2

ナイロン 66 樹脂 (字部興産製ナイロン 20 20 B)、ポリフェニレンスルフィド (フィリップスベトロリウム社製ライトン R-6) 及びポリアクリロニトリル系炭素繊維チヨンプドファイバー (電解酸化により表面処理、次いでエポキシ系収束剤で収束、3 mm 長さに切断) を、第 7 表に記載の組成で配合し、L/D が 3.6 の 65 φ 一軸ベント式押出機を用い、シリンダー温度 310℃、スクリー回転数 70 rpm、スクリー先端部のヘッド圧力 30~150 kg/cm² で押出し、ストランドを切断して、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を製造した。これらの樹脂組成物を 100℃で 8 時間熱風乾燥したのち、日本製鋼所製 JSW-N140BII 射出成形機を用いて、モジュール 3、基準圧力角 20°、歯数 30、基準ピッチ円直径 90 mm、歯幅 12 mm、平均肉厚 8 mm、歯厚 4.71 mm の平歯車を製造した。歯車の成形条件を第 7 表に示す。

得られた歯車を歯車試験機の駆動側にセット

し、被動側にモジュール3、歯数60、基準ピッチ円直径180mm、歯幅12mmの鋼製(S45C)歯車を中心距離135mmでセットし、耐久実験を行つた。各樹脂組成での歯の曲げ強度、ならびに破損までの総回転数を第8表に示す。

第8表の結果から、実験に供したA～Gの組成において100℃における歯の曲げ強度は、耐久時に歯にかかる力(75.5kg)の約2倍あることがわかるが、150℃になると本発明のA及びBに比較してF及びGはかなり低下し、特にGの組成では耐久に供することができないほどに低下した。また破損までの総回転数で比較すると、100℃では各組成ともに約 10^5 以上を満足するが、150℃では本発明によるA及びBの組成のみが 10^5 以上を満足しており、FはA及びBの $1/10^2$ に、Gは $1/10^5$ に低下し、実用に供し得ない。

第7表 歯車の射出成形条件

	実施例		比較例	
	A	B	F	G
シリンダー温度(℃)	300	300	290	325
金型温度(℃)	115	115	115	150
射出圧力(kg/cm ²)	700	700	600	620
成形サイクル(秒)	35	35	35	45

第8表

組成	歯の曲げ強度(kg)		破損までの総回転数*	
	100℃	150℃	100℃	150℃
A	165	115	10^5 以上	1×10^5
B	165	115	10^5 以上	1×10^5
F	135	95	1.3×10^5	1.5×10^4
G	115	70	1×10^5	1

* 入力トルク: 3.4 kg·m

回転数: 1000 rpm

実施例3

実施例1で用いたと同じナイロン66樹脂、ポリフェニレンスルフィド及び炭素繊維チヨツブドーフアイバーに、ガラス繊維チヨツブドーフアイバー(日本電気硝子製 ECS 03-283DE)、炭化珪素ウイスキー又はチタン酸カリウイスキー(大塚化学薬品製テイスモD)を加えて第9

表に記載の割合で配合し、実施例1と同様にして押出しを行い、次いで射出成形により各測定用試験片を成形した。こうして得られた試験片の-30～+200℃の温度における曲げ強度及び弾性率を測定した。その結果を第10表に示す。

第9表 組成(重量割合)

	実施例		
	J	K	L
ナイロン66樹脂	30	30	30
ポリフェニレンスルフィド	30	30	30
炭素繊維	20	30	30
ガラス繊維	20	—	—
炭化珪素ウイスキー	—	10	—
チタン酸カリウイスキー	—	—	10

第 10 表

測定温度	測定項目	実 施 例		
		J	K	L
-30℃	曲げ強度 (kg/cm^2)	3700	3750	3700
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	20×10^4	24×10^4	24×10^4
+23℃	曲げ強度 (kg/cm^2)	3600	3650	3600
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	19×10^4	23×10^4	23×10^4
+100℃	曲げ強度 (kg/cm^2)	2400	2500	2500
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	10×10^4	13×10^4	13×10^4
+150℃	曲げ強度 (kg/cm^2)	1450	1600	1600
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	7×10^4	8.8×10^4	8.7×10^4
+200℃	曲げ強度 (kg/cm^2)	1000	1150	1100
	曲げ弾性率 (kg/cm^2)	4.8×10^4	5.5×10^4	5.3×10^4